

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-273653

(43)公開日 平成8年(1996)10月18日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 2/16			H 0 1 M 2/16	P
C 0 8 K 3/38			C 0 8 K 3/38	
C 0 8 L 29/04	L G M		C 0 8 L 29/04	L G M
H 0 1 M 6/04			H 0 1 M 6/04	
10/24			10/24	
審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 6 頁)				

(21)出願番号 特願平7-75152

(22)出願日 平成7年(1995)3月31日

(71)出願人 000004444

日本石油株式会社

東京都港区西新橋1丁目3番12号

(72)発明者 錦谷 禎範

神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本石油株式会社中央技術研究所内

(72)発明者 秋田 成一

神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本石油株式会社中央技術研究所内

(72)発明者 池田 裕幸

神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本石油株式会社中央技術研究所内

(74)代理人 弁理士 酒井 一 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 アルカリ電池用セパレーター及びアルカリ電池

(57)【要約】

【構成】ポリビニルアルコールを架橋剤の存在下に架橋して得た架橋体から実質的になり、該架橋剤がテトラホウ酸ナトリウム及び／又はその水和物であり、該架橋体が単独又は網目状構造体と一体となりシート状の形状等を持つことを特徴とするアルカリ電池用セパレーター、及びそれらを備えたアルカリ電池。

【効果】前記セパレーターは耐電解液性、耐デンドライト性、電解液保持性に優れ、イオン伝導性が良いため有用である。また、該セパレーターを備えたアルカリ電池は安定性が高く、特に二次電池は、サイクル寿命が長くなるため有用である。

BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリビニルアルコールを架橋剤の存在下に架橋して得たポリビニルアルコール架橋体から実質的になり、該架橋剤がテトラホウ酸ナトリウム及び／又はテトラホウ酸ナトリウム水和物であることを特徴とするアルカリ電池用セパレーター。

【請求項 2】 ポリビニルアルコールを架橋剤の存在下に架橋して得たポリビニルアルコール架橋体のシート状物から実質的になり、該架橋剤がテトラホウ酸ナトリウム及び／又はテトラホウ酸ナトリウム水和物であり、かつ前記シート状物が網目状構造体と一体化されていることを特徴とするアルカリ電池用セパレーター。

【請求項 3】 請求項 1 又は請求項 2 記載のアルカリ電池用セパレーターを備えたアルカリ電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、アルカリ電池用セパレーター及び該セパレーターを備えたアルカリ一次電池及びアルカリ二次電池からなるアルカリ電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来ニッケル-亜鉛電池、ニッケル-カドミウム電池、亜鉛-マンガン電池等のアルカリ電池には、正極と負極の短絡を防止するため、セパレーターが備えられている。セパレーター用材料としては一般に、ポリアミド、ポリプロピレン、ポリスルホン等の繊維からなる不織布が用いられている。

【0003】 前記ポリアミド系不織布は高温における耐アルカリ性が悪く、分子鎖の切断による劣化が起るため、使用中にデンドライトが発生し正極と負極が短絡してしまうという問題点がある。前記ポリプロピレン系不織布は耐アルカリ性に優れているものの疎水性であるため、電解液保持性が悪い。そのため充放電効率が悪く、また膜厚を薄くするとリーク電流が生じ、電池として使用できなくなるという問題点がある。前記ポリスルホン系不織布はポリプロピレン系不織布に比較して電解液保持性は良いが、ポリプロピレン系不織布同様膜厚を薄くするとリーク電流が生じ、使用できなくなるという問題点がある。さらにこれらの不織布はいずれも微孔を有しているため、十分にデンドライトを抑制できないのが実状であって、特にこのデンドライトの発生は、亜鉛系アルカリ電池では致命的欠陥である。

【0004】 一方、ポリビニルアルコールをポリプロピレン不織布のような不織布上に積層し、セパレーターを作成するという提案（特開平 3-1457 号公報）がなされている。しかしポリビニルアルコールの耐デンドライト性は不十分であり、電解液中で劣化を起こしてしまうという問題がある。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、耐電解液性、耐デンドライト性、電解液保持性等に優れ、イ

オン伝導性の良いアルカリ電池用セパレーターを提供することにある。本発明の別の目的は、前記優れた特性を有するセパレーターを備えた安定性の高いアルカリ電池を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、ポリビニルアルコールを架橋剤の存在下に架橋して得たポリビニルアルコール架橋体から実質的になり、該架橋剤がテトラホウ酸ナトリウム及び／又はテトラホウ酸ナトリウム水和物であることを特徴とするアルカリ電池用セパレーターが提供される。また、本発明によれば、ポリビニルアルコールを架橋剤の存在下に架橋して得たポリビニルアルコール架橋体のシート状物から実質的になり、該架橋剤がテトラホウ酸ナトリウム及び／又はテトラホウ酸ナトリウム水和物であり、かつ前記シート状物が網目状構造体と一体化されていることを特徴とするアルカリ電池用セパレーターが提供される。さらに本発明では、これらのアルカリ電池用セパレーターを備えたアルカリ電池が提供される。

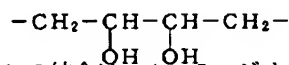
【0007】 以下、本発明についてさらに詳細に説明する。本発明のアルカリ電池用セパレーターは、ポリビニルアルコールをテトラホウ酸ナトリウム及び／又はテトラホウ酸ナトリウム水和物を架橋剤として架橋したポリビニルアルコール架橋体から実質的に構成されるものである。

【0008】 本発明で用いるポリビニルアルコールは、特に限定されないが、平均重合度 200～10000、好ましくは 300～6000、さらに好ましくは 500～3000 であることが望ましい。平均重合度が 200 未満の場合、耐デンドライト性が低下する恐れがあり、10000 を越えるとポリビニルアルコール水溶液の粘度が上昇し、セパレーターの作成が困難になる傾向があるので好ましくない。また、ケン化度は出来るだけ高いことが望ましく、通常 80% 以上、好ましくは 90% 以上、さらに好ましくは 97% 以上であることが望ましい。ケン化度が低いほどポリビニルアルコールの親水性が低下し、セパレーターの電解液保持性が悪くなる。

【0009】 前記ポリビニルアルコールは通常 1, 3-ジオール結合からなるが、この結合の他に異種結合として式化 1 に示される 1, 2-ジオール結合を含有している場合がある。

## 【0010】

## 【化 1】



【0011】 この結合は、1, 3-ジオール結合に比較してアルカリ中で酸化開裂を受け易く、セパレーター劣化の原因となる。そのため本発明で用いるポリビニルアルコールの 1, 2-ジオール結合含量は出来るだけ少ないことが望ましく、通常 5.0 モル% 以下、好ましくは

2. 0モル%以下、さらに好ましくは0. 5モル%以下であることが望ましい。この1, 2-ジオール結合含量の測定は、 $^{13}\text{C}$ -NMRを用いて行なうことができる。

【0012】本発明で用いる架橋剤は、テトラホウ酸ナトリウム、テトラホウ酸ナトリウム水和物又はこれらの混合物である。テトラホウ酸ナトリウム水和物は特に限定されないが、通常10水和物（ホウ砂）や5水和物等が用いられる。

【0013】前記ポリビニルアルコールを前記架橋剤で架橋させる際の配合比は、ポリビニルアルコールの単量体100モル%に対して架橋剤0. 05～5. 0モル%、好ましくは0. 10～4. 0モル%、さらに好ましくは0. 15～3. 0モル%であることが望ましい。架橋剤の配合量が0. 05モル%未満の場合、耐デンドライト性が低下する恐れがあり、5. 0モル%を越えるとイオン伝導性が低下する恐れがあるので好ましくない。

【0014】前記ポリビニルアルコール架橋体を調製するための架橋反応は、特に限定されないが、予め調製したポリビニルアルコール膜にテトラホウ酸ナトリウム水溶液を含浸する方法、ポリビニルアルコール水溶液にテトラホウ酸ナトリウム水溶液を滴下する方法等により実施される。前記予め調製したポリビニルアルコール膜にテトラホウ酸ナトリウム水溶液を含浸する方法の場合、ポリビニルアルコール膜厚は特に限定されないが、通常10～200 $\mu\text{m}$ 、好ましくは20～100 $\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは30～80 $\mu\text{m}$ であることが望ましい。また、含浸させる際に用いるテトラホウ酸ナトリウム水溶液濃度は、飽和濃度以下であれば特に限定されないが、通常0. 01～5. 0重量%、好ましくは0. 1～5. 0重量%、さらに好ましくは0. 5～5. 0重量%であることが望ましい。含浸時の温度は、通常10～90 $^{\circ}\text{C}$ であり、好ましくは20～80 $^{\circ}\text{C}$ であることが望ましい。含浸時間は通常1分間～240時間、好ましくは5分間～120時間、さらに好ましくは10分間～50時間であることが望ましい。

【0015】前記ポリビニルアルコール水溶液にテトラホウ酸ナトリウム水溶液を滴下する方法の場合、架橋反応に使用されるポリビニルアルコール水溶液濃度は、ポリビニルアルコールの平均重合度に応じて適宜調整できるが、通常0. 05～10重量%、好ましくは0. 1～5. 0重量%、さらに好ましくは0. 2～3. 0重量%であることが望ましい。テトラホウ酸ナトリウム水溶液濃度は、飽和濃度以下であれば特に限定されないが、通常0. 01～5. 0重量%、好ましくは0. 1～3. 0重量%、さらに好ましくは0. 5～2. 0重量%であることが望ましい。

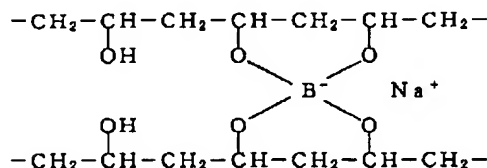
【0016】前記テトラホウ酸ナトリウム水溶液をポリビニルアルコール水溶液に滴下する場合は、通常ポリビニルアルコール水溶液を加熱しながら行なうことができる。加熱温度は、ポリビニルアルコール架橋体が流動性

を呈する温度であれば特に限定されないが、60～90 $^{\circ}\text{C}$ であることが望ましい。

【0017】ポリビニルアルコールと架橋剤との架橋構造は、特に限定されないが、通常ジジオールタイプの分子間架橋であって、モデル的に通常式2で示される架橋構造等を例示することができる。

【0018】

【化2】



【0019】架橋体の架橋の程度は特に限定されなく、部分架橋又は全体架橋のいずれでも良い。具体的にはポリビニルアルコール水溶液中で反応させる場合、その水溶液がゲル状になる程度の架橋度が望ましい。また、その架橋の度合はポリビニルアルコールの単量体単位に対する架橋剤の使用量により適宜調整できる。

【0020】このようにして調製されたポリビニルアルコール架橋体をアルカリ電池用セパレーターとするには、該ポリビニルアルコール架橋体を例えばシート状等の形状に成形するか、若しくは後述する網目状構造体と一体化してシート状等の形状に成形する方法等により行なうことができる。なお、前記架橋反応において、予め調製したポリビニルアルコール膜にテトラホウ酸ナトリウム水溶液を含浸する方法を用いた場合、架橋反応後得られるポリビニルアルコール架橋体は既にシート状になっているので、シート状とする追加の成形は行なっても行なわなくてもよい。

【0021】前記ポリビニルアルコール架橋体をシート状に成形する方法は特に限定されず、例えばテフロン処理したガラス板上に流延やスピンコート、ディップコートした後、乾燥、剥離する方法、直接亜鉛負極上に流延する方法等を用いることができる。前記ポリビニルアルコール架橋体をシート状物とした際の膜厚は、通常10～200 $\mu\text{m}$ 、好ましくは20～100 $\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは25～80 $\mu\text{m}$ であることが望ましい。

【0022】本発明のアルカリ電池用セパレーターは、前記ポリビニルアルコール架橋体から実質的になっておれば良く、例えば網目状構造体と一体化したシート状物であっても良い。該網目状構造体は、織布、不織布、微多孔膜等のいずれでも良いが、不織布が特に好ましい。材質は、耐アルカリ性に優れていれば特に限定されず、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンや、ポリスルホン等が使用できる。具体的には、親水性処理を施したポリプロピレン等のポリオレフィン系不織布膜やポリスルホン系不織布等が挙げられる。これらの網目状構造体の膜厚は、通常0. 05～5. 0mm、好

ましくは0.1~2.0mm、さらに好ましくは0.2~1.0mmであることが望ましい。網目状構造体は、イオン伝導度が高い方が好ましいので、網目状構造体の抵抗はできるだけ低い方が好ましく、通常 $100\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下、好ましくは $50\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下であることが望ましい。また、保液率はできるだけ高いことが望ましく、通常100%以上、さらに好ましくは200%以上であることが望ましい。保液率が100%未満の場合、抵抗が高くなり好ましくない。

【0023】前記網目状構造体と一体化したシート状物の製造方法は特に限定されなく、例えば、好適な方法としてポリビニルアルコール/テトラホウ酸ナトリウム溶液を不織布上に流延、スピンコート又はディップコート等の方法により付着させて乾燥する方法、若しくはポリビニルアルコール架橋反応を行なった後の架橋体を網目状構造体に積層し、乾燥する方法等を挙げることができる。前記積層は、単に積層するのみでも良いし、接着剤あるいはシート状物と網目状構造体の一方又は両方を部分的あるいは全体的に融着させる方法等によって行なうこともできる。また前記乾燥は、特に限定されないが、通常室温放置、真空乾燥器中60~100℃等の条件で一晩乾燥される方法等により実施できる。

【0024】本発明のアルカリ電池用セパレーターはイオン伝導度が高い方が好ましいので、その膜抵抗は低い方が好ましく、通常 $300\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下、好ましくは $200\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下、さらに好ましくは $150\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下であることが望ましい。低い膜抵抗を有するセパレーターは、テトラホウ酸ナトリウムの配合量及び膜厚を最適化することにより得られる。

【0025】本発明のアルカリ電池は、前記セパレーターを備えた一次電池又は二次電池である。いずれの場合も、負極と正極とをセパレーターが分離する公知の構造にして、アルカリ電池とすることができる。電池の形状は特に限定されず、円筒形、角形、ボタン型等のいずれでも良く、また開放型又は密閉型のいずれでも良い。

【0026】前記アルカリ電池の電解液としては、特に限定されないが、KOH、NaOH等の水溶液が挙げられる。その濃度は通常5~50重量%、好ましくは10~40重量%、さらに好ましくは15~35重量%が望ましい。また、本発明の目的を損なわない範囲で各種無機イオンを添加することができる。

【0027】前記アルカリ一次電池としては、例えば、亜鉛-二酸化マンガン電池、酸化銀電池等が挙げられる。本発明のセパレーターを用いて亜鉛-二酸化マンガン電池を作製する場合、亜鉛負極中にデンドライトを抑制するための水銀を添加する必要がなく、環境負荷を小さくできる。

【0028】また前記アルカリ二次電池としては、例えばニッケル-亜鉛電池、銀-亜鉛電池、亜鉛-マンガン電池、空気-亜鉛電池、ニッケル-水素電池等が挙げら

れ、特にニッケル-亜鉛電池が好ましい。

【0029】前記ニッケル-亜鉛二次電池のニッケル正極としては、特に限定されないが、ニカド電池で主に使用される焼結式ニッケル、発砲ポリウレタンにカーボン等の導電体を塗布してからニッケルを電気メッキしポリウレタンを熱分解した多孔質ニッケル等が挙げられる。一方亜鉛負極としては、特に限定されないが、酸化亜鉛と金属亜鉛とを、フッ素樹脂等の電解液中で安定な高分子化合物で結着させた材料、酸化亜鉛と金属亜鉛との他に酸化インジウム等の金属酸化物を添加し、それを高分子化合物で結着させた材料等が挙げられる。

【0030】前記セパレーターは耐デンドライト性、電解液保持性に優れているため、作製した二次電池は、サイクル寿命が長く出力密度が高くなる。また、ニッケル-水素電池の場合、水素貯蔵合金からの金属の溶出を抑制できるため、サイクル寿命を長くすることができる。

【0031】

【発明の効果】本発明のセパレーターは、耐電解液性、耐デンドライト性、電解液保持性に優れ、イオン伝導性が良いため、アルカリ電池用セパレーターとして有用である。また、該セパレーターを備えたアルカリ電池は、安定性が高く、特にアルカリ二次電池は、優れたサイクル寿命等を示す。

【0032】

【実施例】以下実施例及び比較例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0033】

【実施例1】2.5重量%濃度のポリビニルアルコール（商品名「PVA-HC」、クラレ社製、平均重合度1750、1,2-ジオール結合含量1.5モル%）水溶液60mlに、4.8重量%濃度のテトラホウ酸ナトリウム水溶液（ホウ砂を使用）0.90mlを加熱しながら滴下し、均質なポリビニルアルコール/テトラホウ酸ナトリウム水溶液を得た。その後、この溶液を15cm×15cmのガラス基板上に流延し、室温放置で一晩乾燥硬化させた。さらに真空乾燥を行い、膜厚50μmの膜を得た。得られた膜のポリビニルアルコールのモノマー単位に対するテトラホウ酸ナトリウムのモル比は300:1であった。交流コールラウシュ法により測定した膜抵抗値は、 $148\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ であった。

【0034】

【実施例2】4.8重量%濃度のテトラホウ酸ナトリウム水溶液の量を0.54mlとした以外は実施例1と同じ条件で、ポリビニルアルコール/テトラホウ酸ナトリウム水溶液を調製した後、架橋体膜の作成を行った。得られた膜の膜厚は52μmであった。得られた膜のポリビニルアルコールのモノマー単位に対するテトラホウ酸ナトリウムのモル比は500:1であった。交流コールラウシュ法により測定した膜抵抗値は、 $123\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ であった。

## 【0035】

【実施例3】実施例1と同様に調製したポリビニルアルコール/テトラホウ酸ナトリウム水溶液を膜厚 $25\mu\text{m}$ のポリプロピレン微多孔膜（商品名「セルガード」、ダイセル化学工業株式会社製）上に流延し、室温放置で一晩乾燥させた。さらに真空乾燥を行い、膜厚 $78\mu\text{m}$ の積層膜を得た。交流コールラウシュ法により測定した膜抵抗値は、 $195\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ であった。

## 【0036】

【実施例4】実施例2と同様に調製したポリビニルアルコール/テトラホウ酸ナトリウム水溶液を膜厚 $25\mu\text{m}$ のポリプロピレン微多孔膜（商品名「セルガード」、ダイセル化学工業株式会社製）上に流延し、室温放置で一晩乾燥させた。さらに真空乾燥を行い、膜厚 $78\mu\text{m}$ の積層膜を得た。交流コールラウシュ法により測定した膜抵抗値は、 $180\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ であった。

## 【0037】

【比較例1】2.5重量%濃度のポリビニルアルコール（商品名「PVA-HC」、クラレ社製、平均重合度1750、1,2-ジオール結合含量1.5モル%）水溶液60mlを $15\text{cm}\times 15\text{cm}$ のガラス基板上に流延し、室温放置で一晩乾燥硬化させた。その後真空乾燥を行い、膜厚 $43\mu\text{m}$ の膜を得た。交流コールラウシュ法により測定した膜抵抗値は、 $131\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ であった。

## 【0038】

【比較例2】2.5重量%濃度のポリビニルアルコール（商品名「PVA-HC」、クラレ社製、平均重合度1750、1,2-ジオール結合含量1.5モル%）水溶液60mlを膜厚 $25\mu\text{m}$ の $15\text{cm}\times 15\text{cm}$ のポリプロピレン微多孔膜上に流延し、室温放置で一晩乾燥硬化させた。その後真空乾燥を行い、膜厚 $68\mu\text{m}$ の積層膜を得た。交流コールラウシュ法により測定した膜抵抗値は、 $182\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ であった。

## 【0039】

【実施例5】実施例1～4で作製したセパレーターを用いて図1に示すニッケル-亜鉛電池を作成した。このニッケル-亜鉛電池は、亜鉛負極活物質1がロール圧延された負極集電体2と、ニッケル正極活物質6が焼結された正極集電体7とが、保液層（3、4）を介しセパレーター5により離隔された状態で容器本体9内に収容されており、容器蓋9によって密閉されている。

【0040】前記亜鉛負極活物質1は、 $\text{ZnO}:\text{Zn}:\text{フッ素樹脂ディスパージョン}=80:15:5$ を水を加えながら混練した混練物であって、負極集電体2は、ニ

ッケルメッシュを用いた。この負極は、圧延後、真空加熱してから配置した。一方ニッケル正極活物質としては、カルボニッケルを用い、正極集電体としてはニッケルメッシュを用いた。この正極は、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ を含浸させてから配置した。電解液としては、35重量%濃度の $\text{KOH}$ 水溶液を用い、この電解液を保液層（3、4）及びセパレーター5に含浸させて使用する。尚、実施例3及び4で作成したセパレーターを用いた場合には、ポリビニルアルコール面を亜鉛負極側に配置した。作成した電池の理論電池容量は、約 $1.5\text{Ah}$ であった。

【0041】作成した電池をそれぞれ繰り返し充放電し、サイクル寿命を測定した。電池の充放電は、 $1/5\text{C}$ （理論容量に相当する電気量を、5時間通電）で5時間充電し、また $1/4\text{C}$ で電池電圧が $1.0\text{V}$ になるまで放電し、その電池容量が初期の60%以下になった時点で電池寿命とした。結果を表1に示す。

## 【0042】

【比較例3】比較例1及び2で作成したセパレーターを使用した以外は実施例5と同様にニッケル-亜鉛電池を作成し、サイクル寿命を測定した。結果を表1に示す。

## 【0043】

【表1】

	サイクル寿命（回）
実施例1	210
実施例2	150
実施例3	350以上
実施例4	230
比較例1	10
比較例2	30

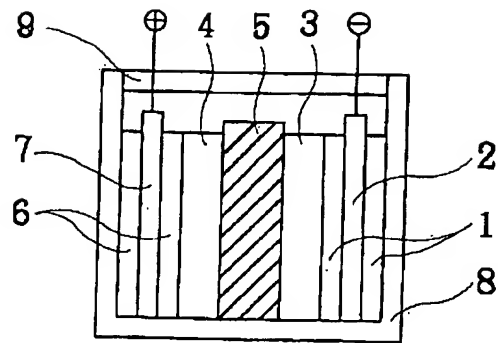
## 【図面の簡単な説明】

【図1】電池試験において作成したニッケル-亜鉛電池の断面図である。

## 【符号の説明】

- 1；亜鉛負極活物質
- 2；負極集電体
- 3，4；保液層
- 5；セパレーター
- 6；ニッケル正極活物質
- 7；正極集電体

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 黒田 信行  
神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本石  
油株式会社中央技術研究所内

BEST AVAILABLE COPY